Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

Química de Coordenação – Aula 3

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Departamento de Química Inorgânica

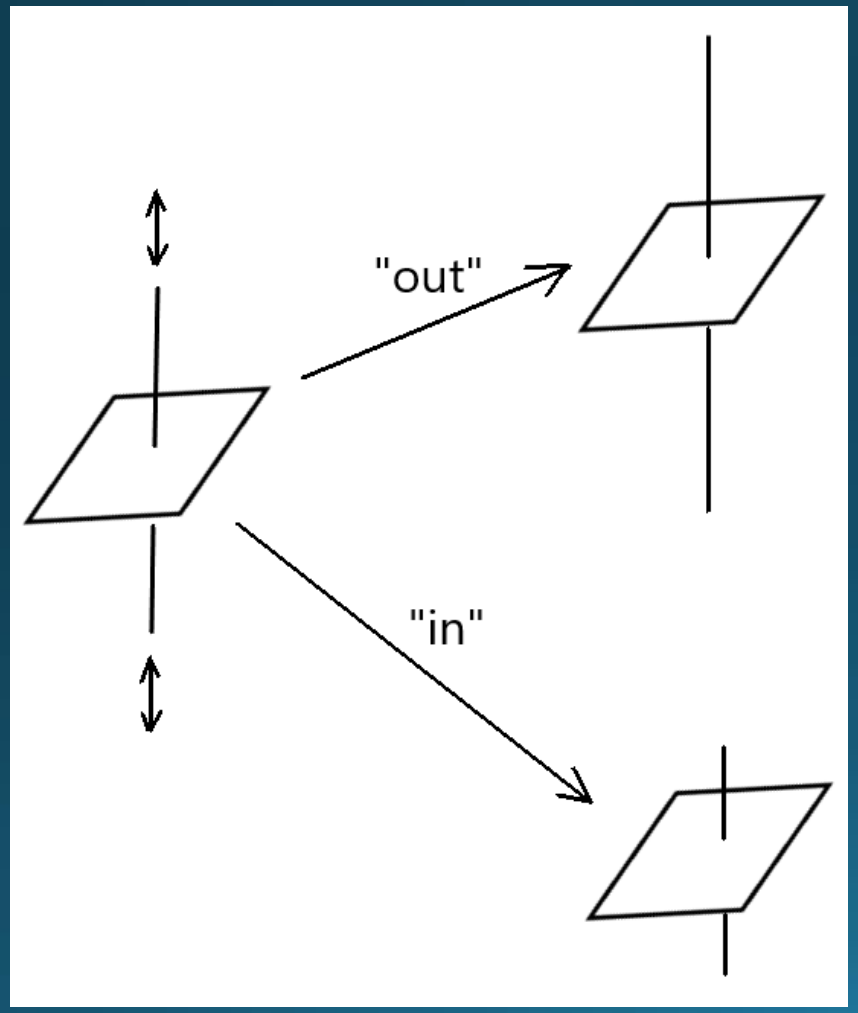
15/08/2024

Efeito Jahn-Teller

Para uma molécula em um estado eletrônico degenerado, sempre ocorrerá distorção da geometria molecular para uma simetria menor, removendo assim a degeneração e levando a uma redução da energia do sistema.

Efeito Jahn-Teller

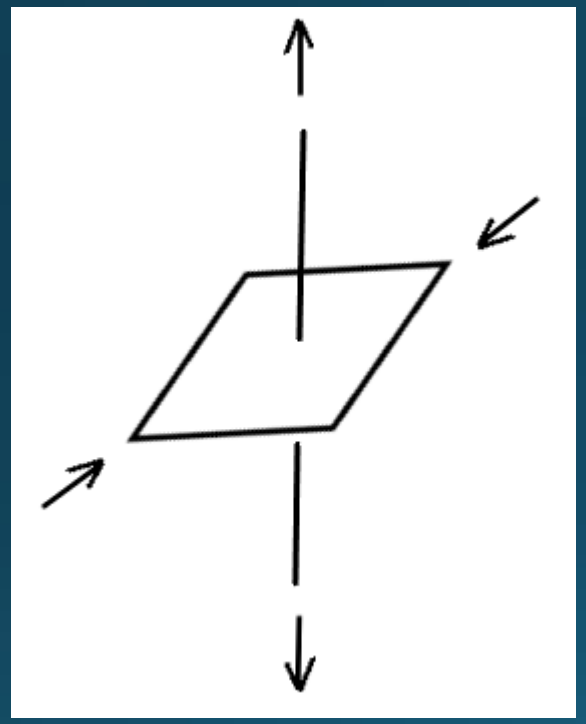
Distorções da geometria octaédrica

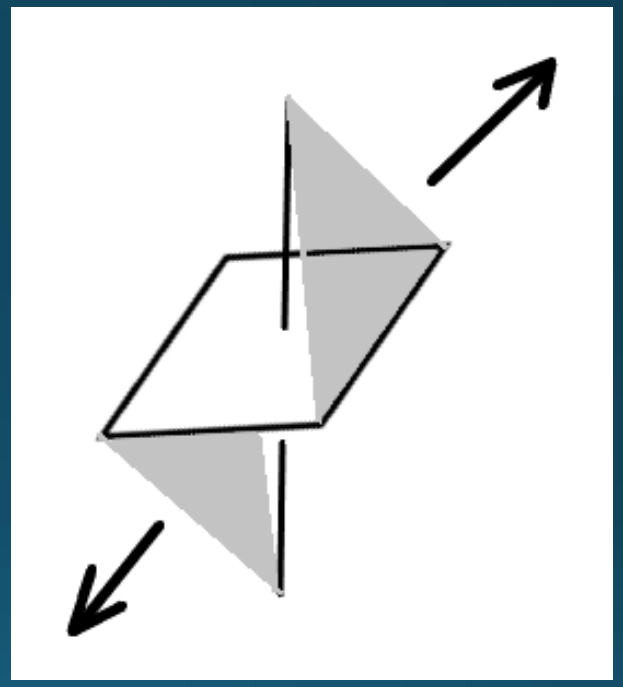


Deformação tetragonal

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica



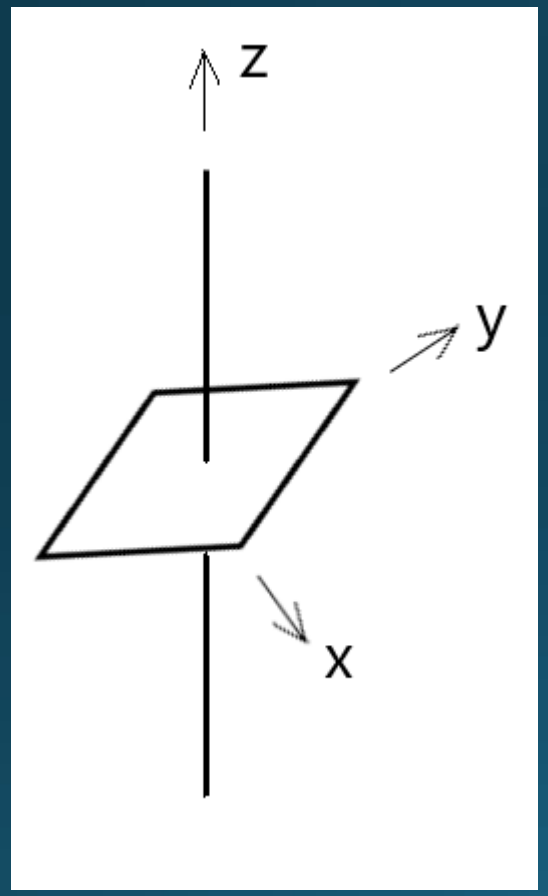


Resulta na geometria rômbica

Resulta na geometria trigonal

Efeito Jahn-Teller

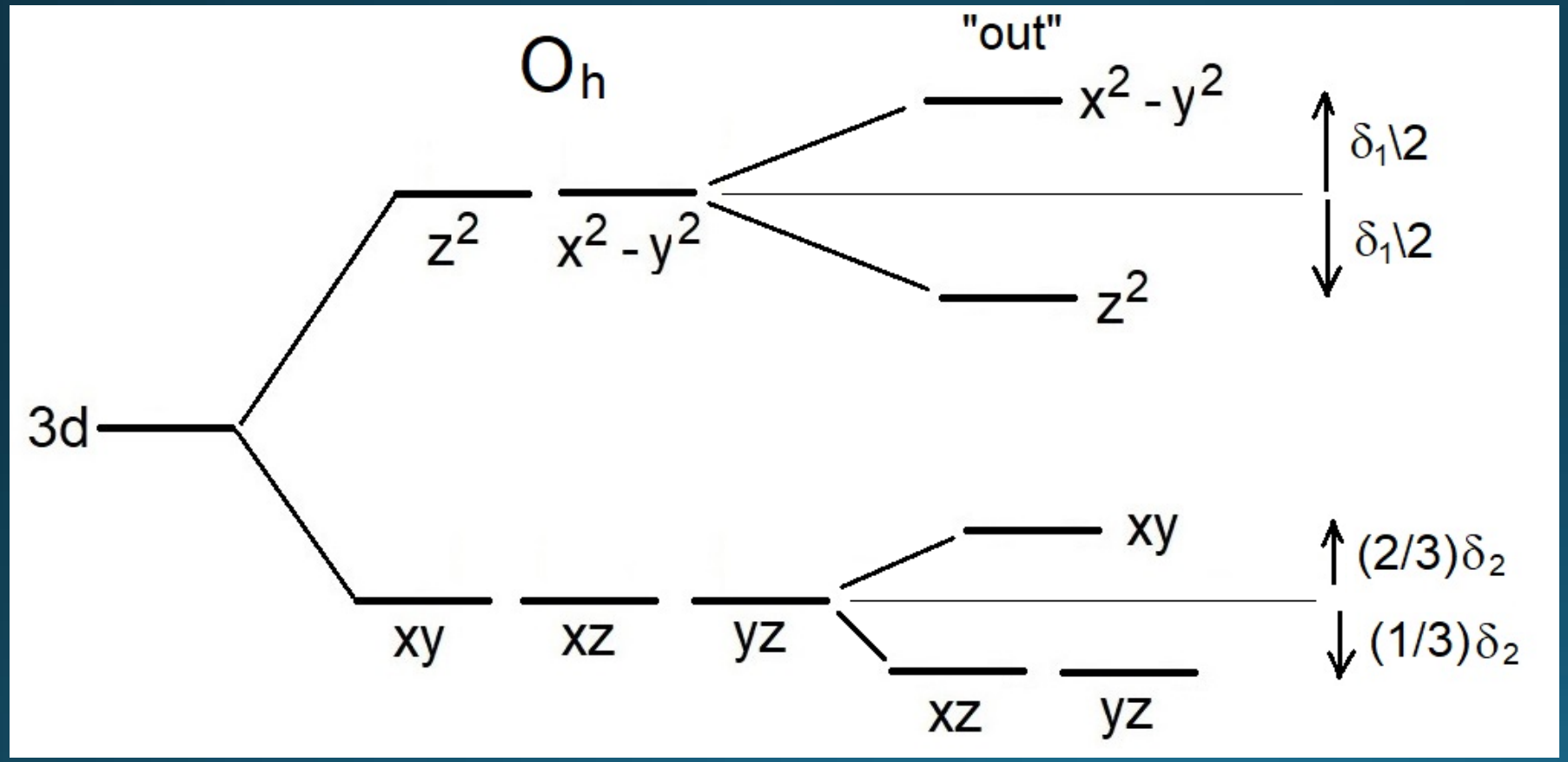
Distorções da geometria octaédrica



A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais d(z^2), d(xz) e d(yz).

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

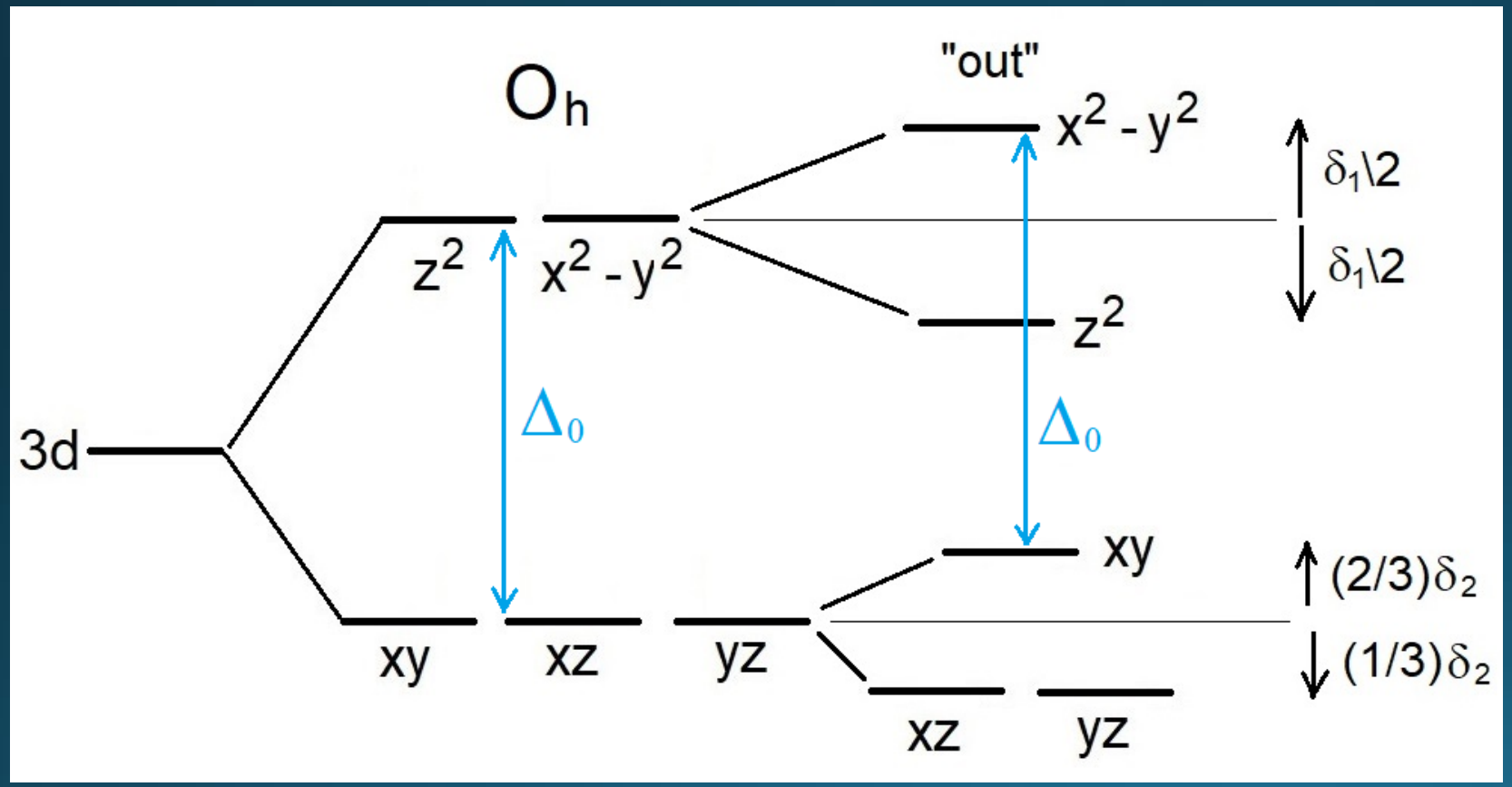


$\delta_2 << \delta_1$

A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais d(z^2), d(xz) e d(yz).

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

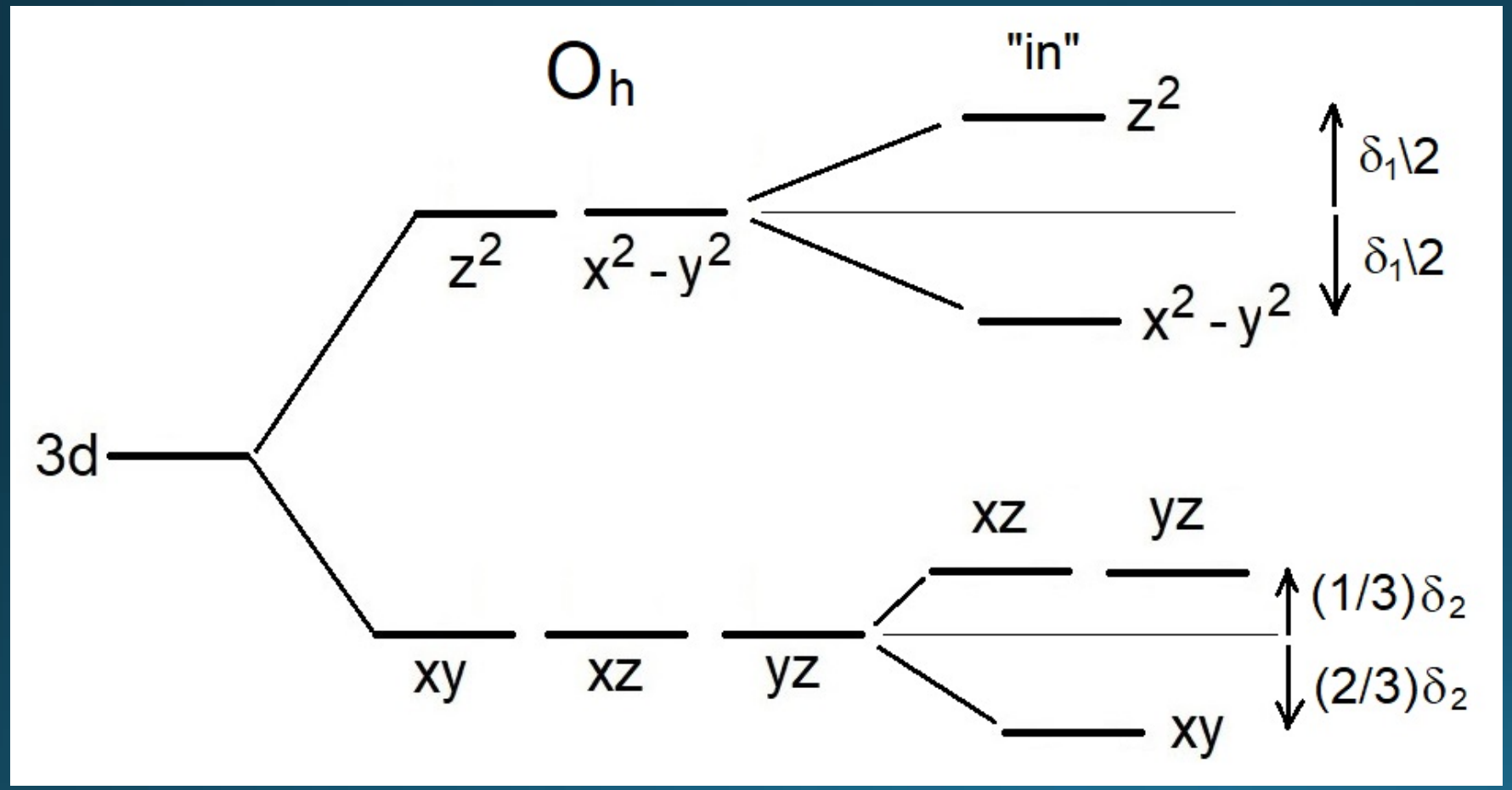


$\delta_2 << \delta_1$

Os orbitais que não têm a componente z, d(xy) e d($x^2 - y^2$), se movimentam por igual, mantendo a distância Δ_o.

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

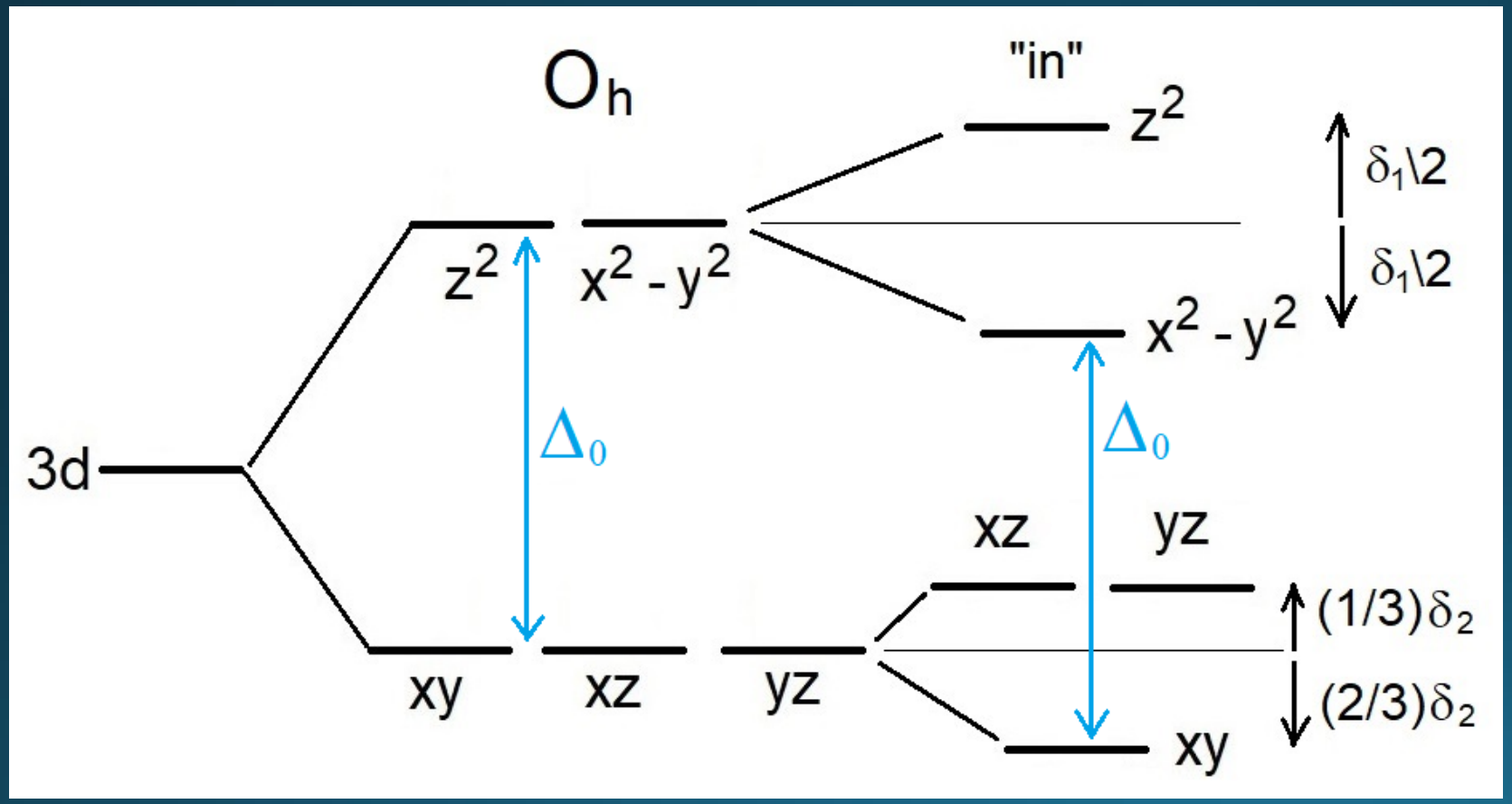


$\delta_2 << \delta_1$

A deformação tetragonal "in", aumenta a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais d(z^2), d(xz) e d(yz).

Efeito Jahn-Teller

Distorções da geometria octaédrica

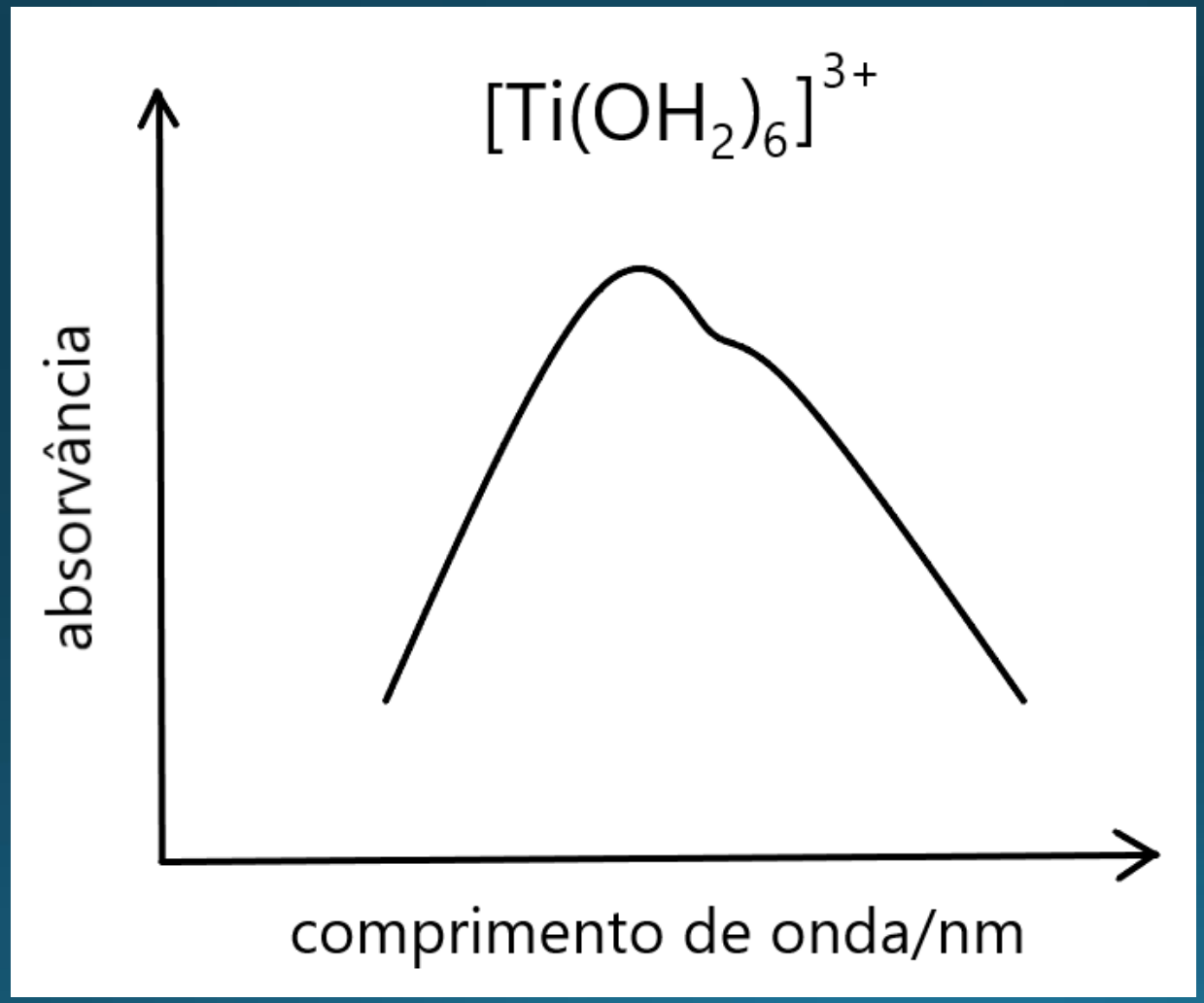


$$\delta_2 << \delta_1$$

Os orbitais que não têm a componente z, d(xy) e d($x^2 - y^2$), se movimentam por igual, mantendo a distância Δ_o.

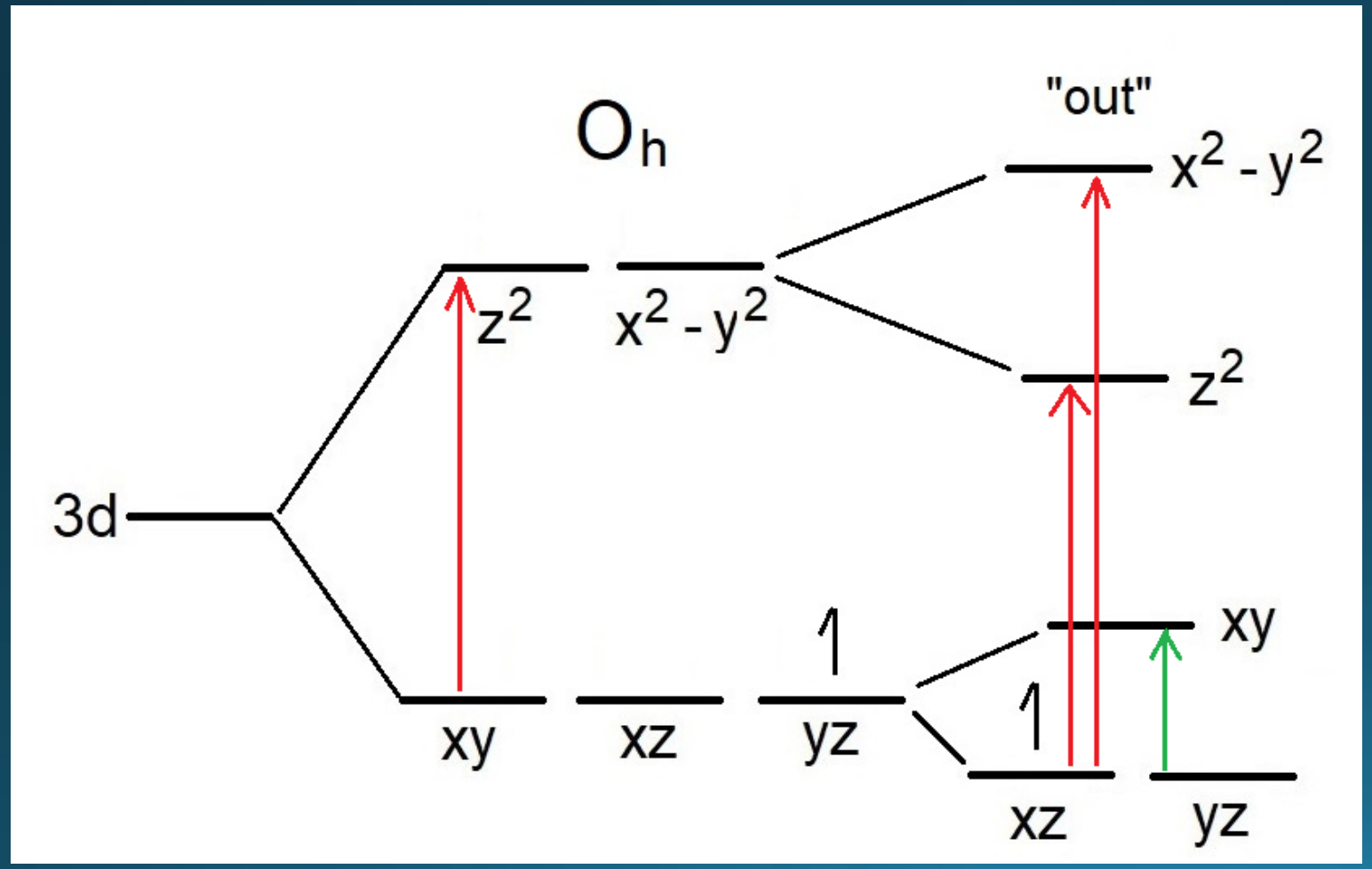
Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Ti^{3+} (d^1)



Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^1

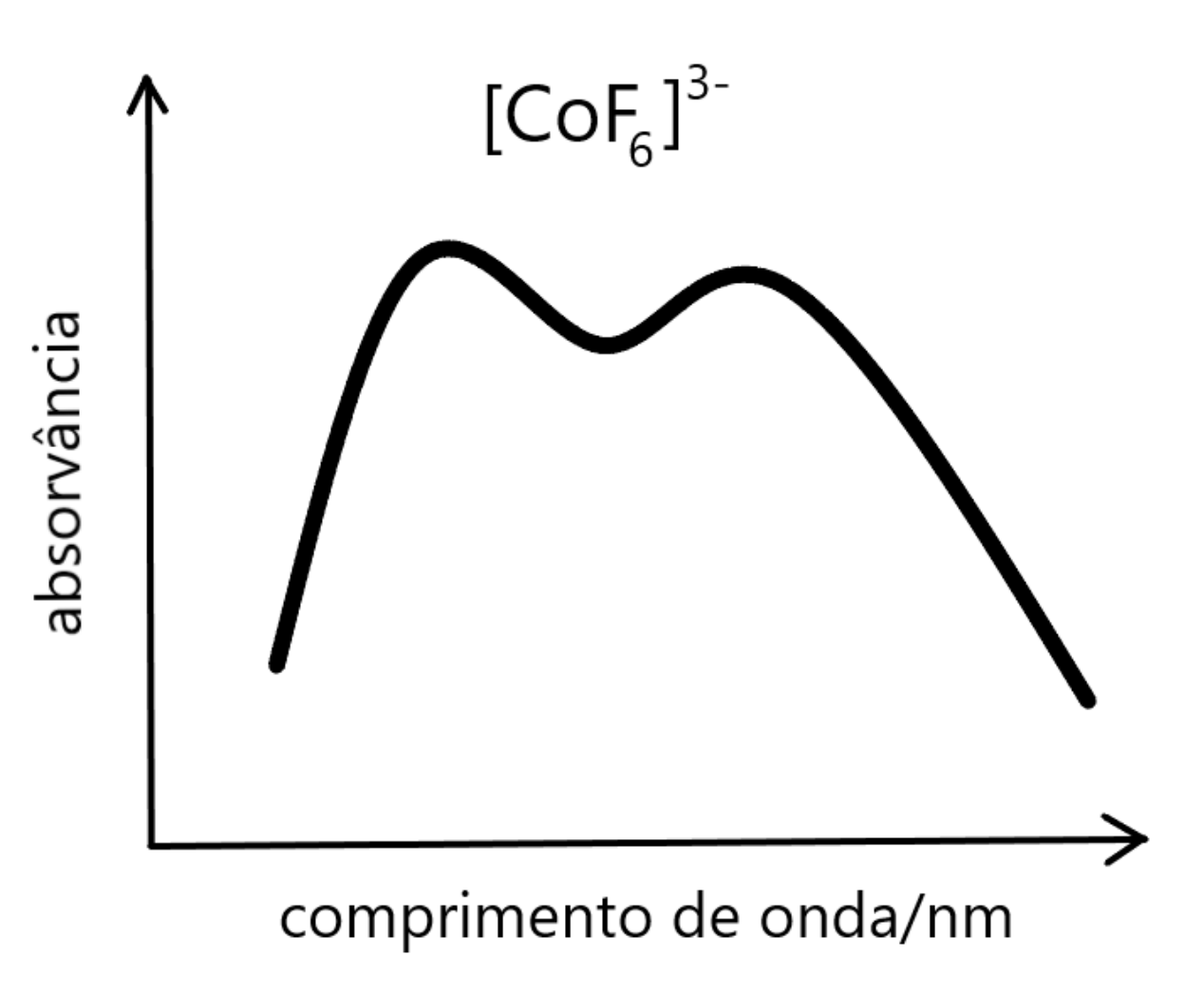


A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais d(z^2), d(xz) e d(yz).

A banda da transição eletrônica (xz,yz) ⟶ (xy), só seria vista no infravermelho.

Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Co^{3+} (d^6) – campo fraco



Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Co^{3+} (d^6) – campo fraco

$Li_3[CoF_6]$ (s)
$Na_3[CoF_6]$ (s)
$K_2Na[CoF_6]$ (s)
$K_3[CoF_6]$ (s)
$Ba_3[CoF_6]_2$ (s)

Ver
Espectros UV-vis para aulas.pptx

Cotton, F. A.; Meyers, *J. Amer. Chem. Soc. 82:5023-6 (1960)*.

Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível Fe^{2+} (d^6) – campo fraco

$[Fe^{II}(OH2)_6]^{2+}$ (aq)

$(NH_4)_2[Fe^{II}(OH_2)_6](SO_4)_2$ (s)

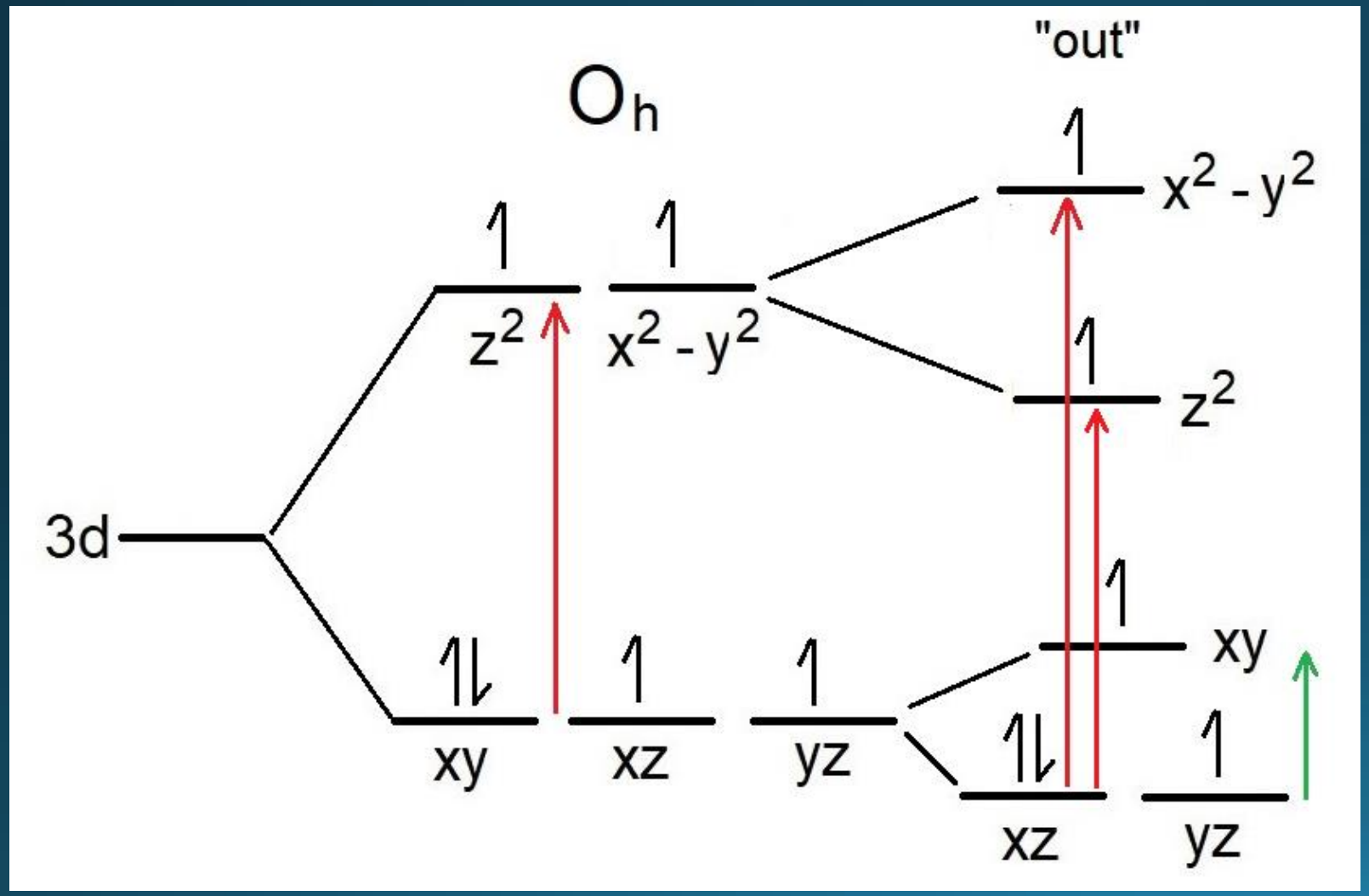
$Si^{IV}[Fe^{II}F_6]$ (s)

Ver
Espectros UV-vis para aulas.pptx

Cotton, F. A.; Meyers, *J. Amer. Chem. Soc. 82:5023-6 (1960)*.

Efeito Jahn-Teller

Transições eletrônicas para um complexo d^6 – campo fraco



Somente as transições eletrônicas partindo dos orbitais (xz,yz) estão indicadas devido à restrição da regra de multiplicidade de spin.

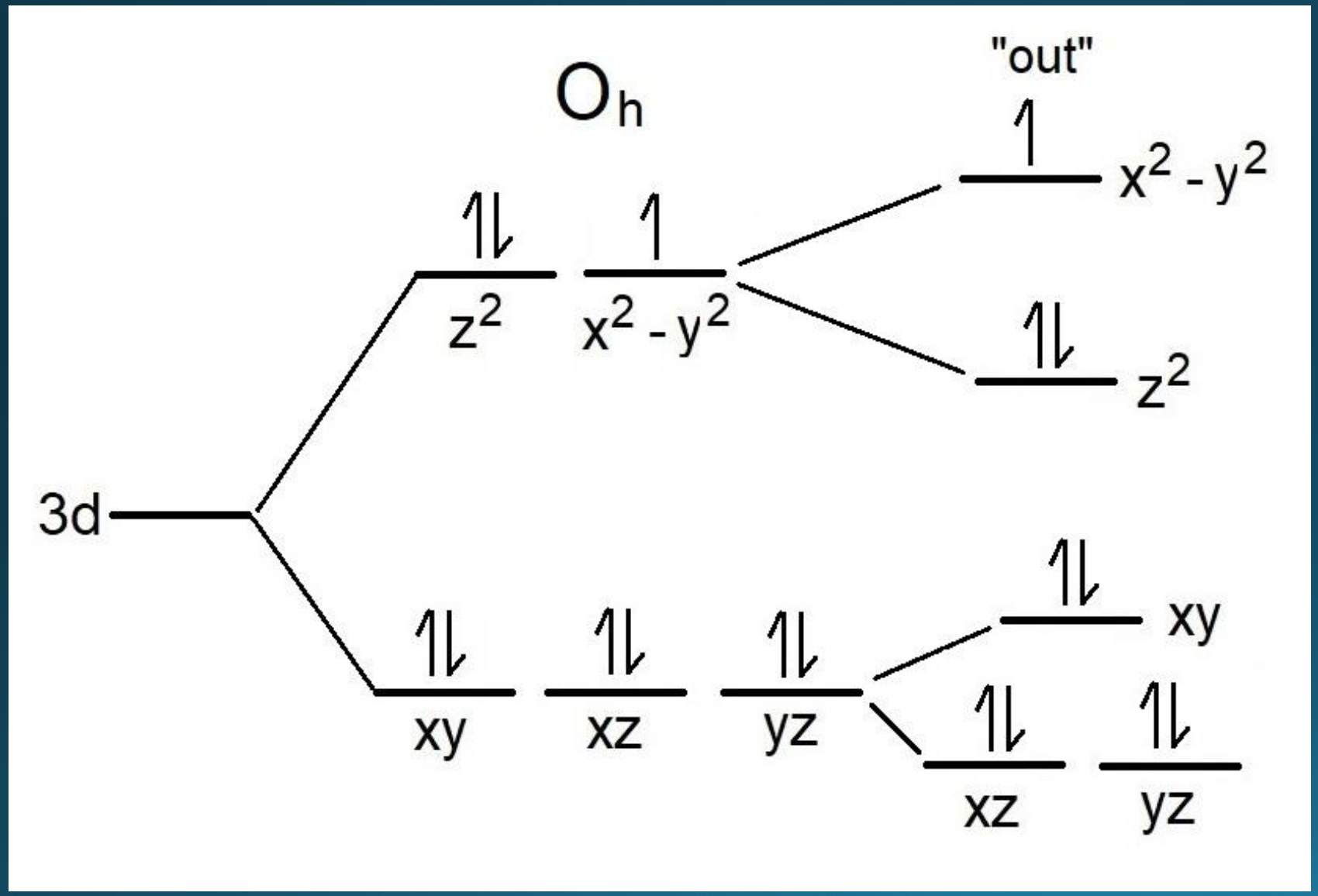
A banda da transição eletrônica (xz,yz) ⟶ (xy), só seria vista no infravermelho.

Evidências da distorção Jahn-Teller

Distâncias de ligação (pm) em sólidos – campo fraco

	distâncias curtas	distâncias longas	d^n	distorção
CuF_2	4 × 193	2 × 227	9	tetragonal (out)
$Na2CuF_4$	4 × 191	2 × 237	9	tetragonal (out)
$K2CuF_4$	4 × 192	2 × 222	9	tetragonal (out)
$NaCuF_3$	2 × 188; 2 × 197	2 × 226	9	rômbica
$KCuF_3$	2 × 189; 2 × 196	2 × 225	9	rômbica
$CuCl_2$	4 × 230	2 × 295	9	tetragonal (out)
CrF_2	4 × 200	2 × 243	4	tetragonal (out)
$KCrF_3$	2 × 200	4 × 214	4	tetragonal (in)
MnF_3	2 × 179; 2 × 191	2 × 209	4	rômbica

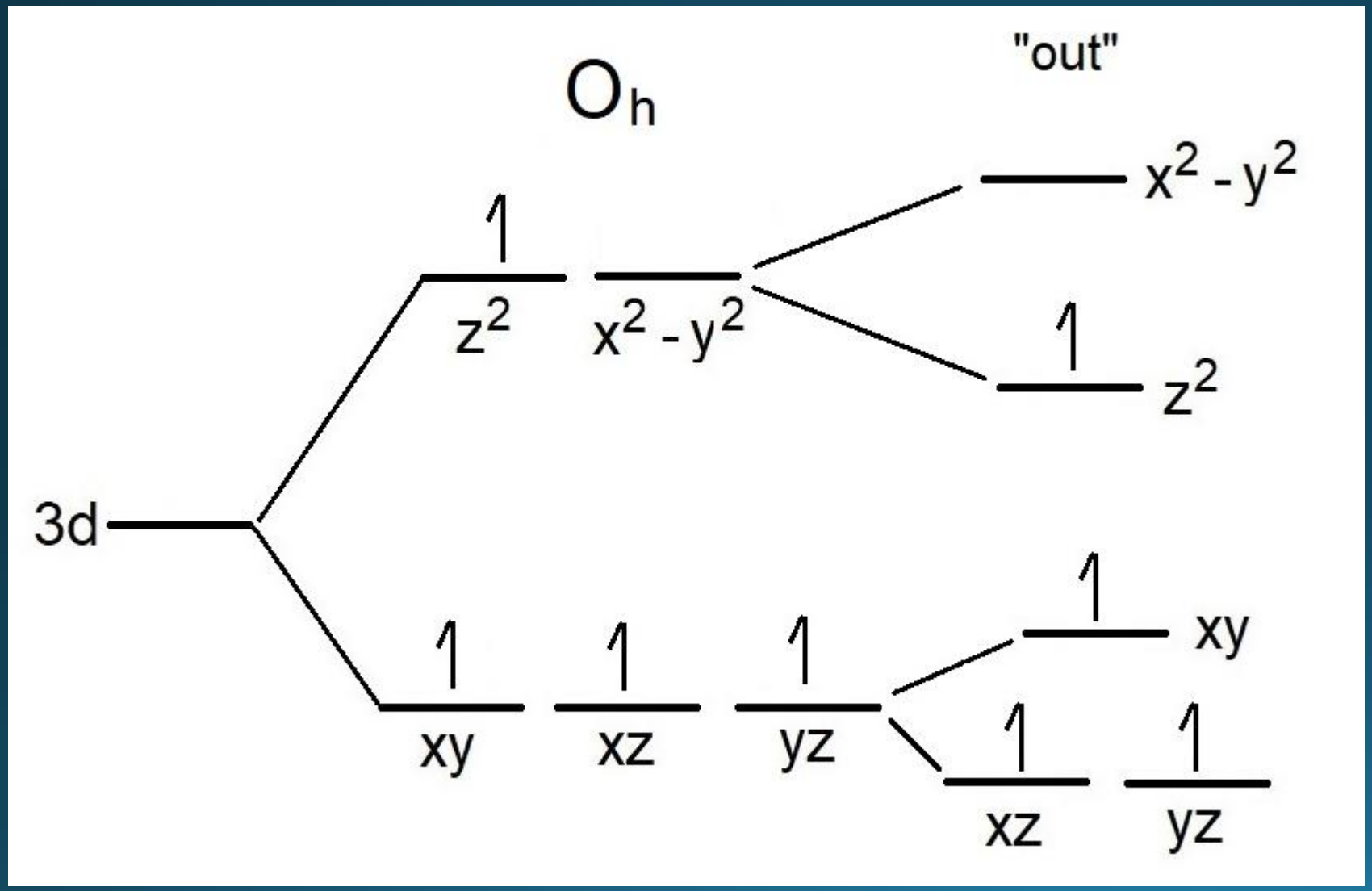
Efeito Jahn-Teller



d^9

Como $\delta_1 >> \delta_2$, o caso d^9 é um dos mais favoráveis à deformação Jahn-Teller.

Efeito Jahn-Teller



d^4

Como $\delta_1 >> \delta_2$, o caso d^4 (campo fraco) é também muito favorável à deformação Jahn-Teller.

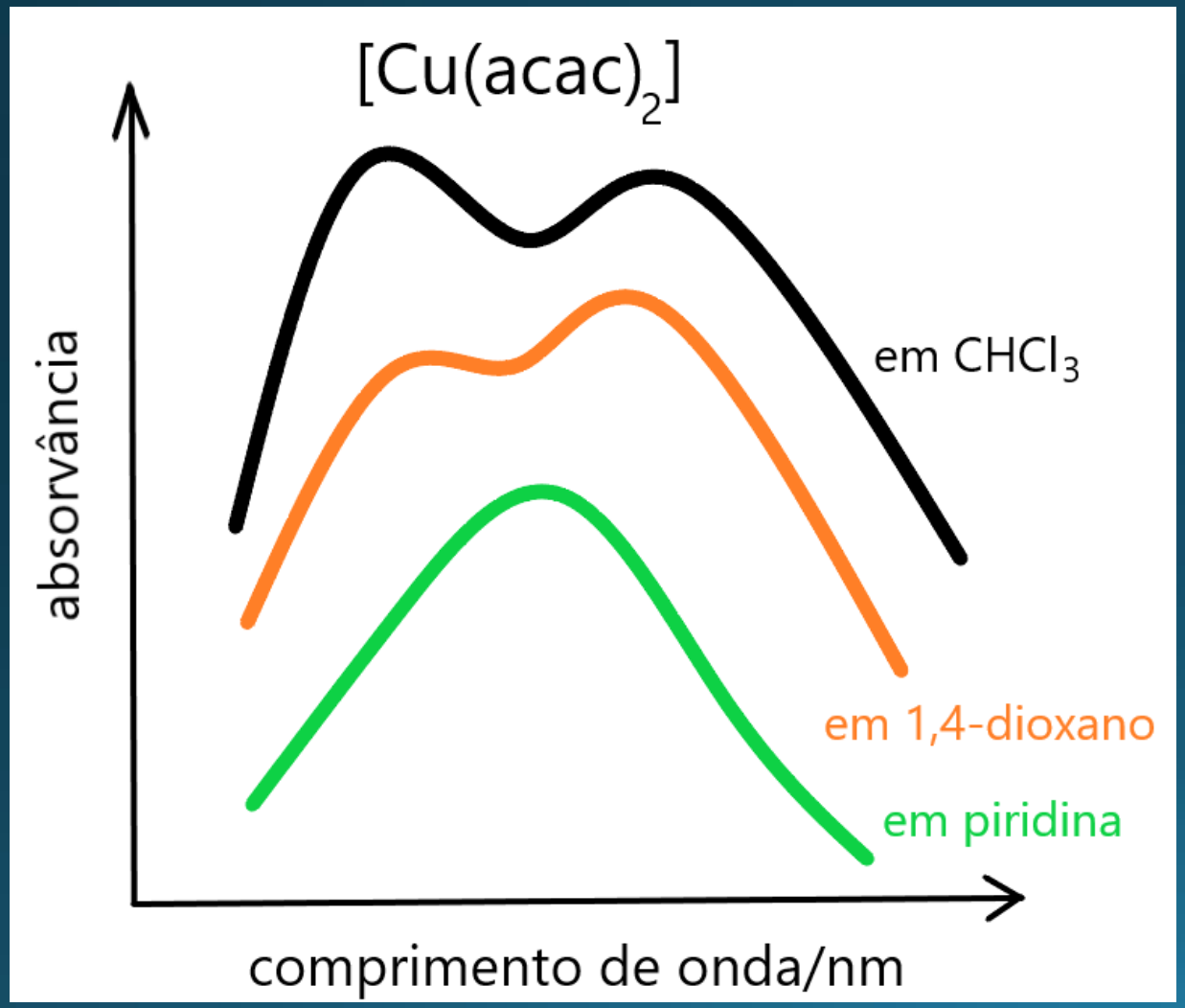
Efeito Jahn-Teller

Os dados de raios X de complexos d4 e d9 evidenciam o que se chama de **Efeito Jahn-Teller estático**.

Chama-se de **Efeito Jahn-Teller dinâmico** a rápida conversão entre as distorções “in” e “out”, que pode ocorrer em temperatura ambiente, uma vez que a barreira energética envolvida é pequena.

Evidências da distorção Jahn-Teller

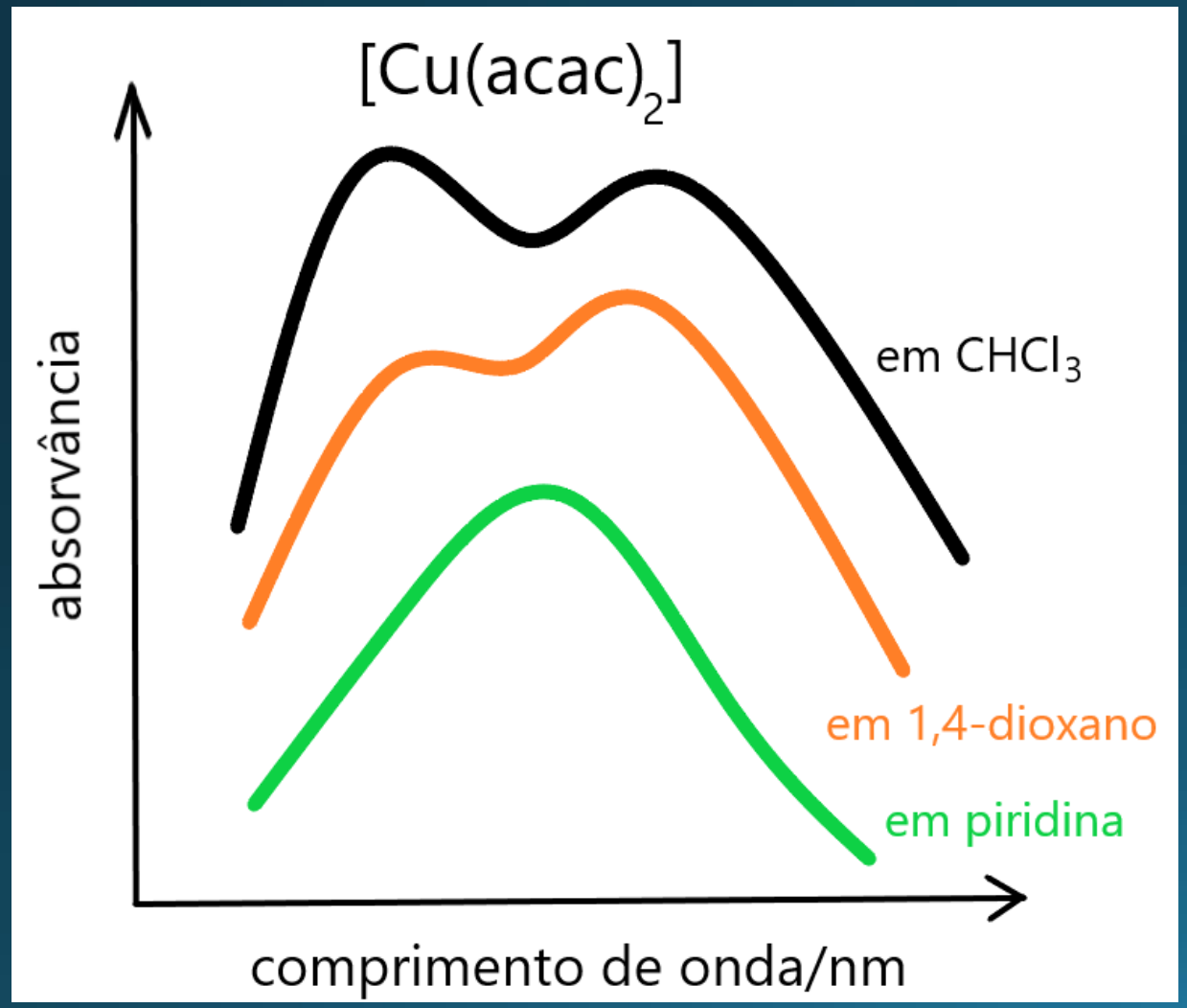
Espectros de $[Cu^{II}(acac)_2]$, d^9, em diferentes solventes

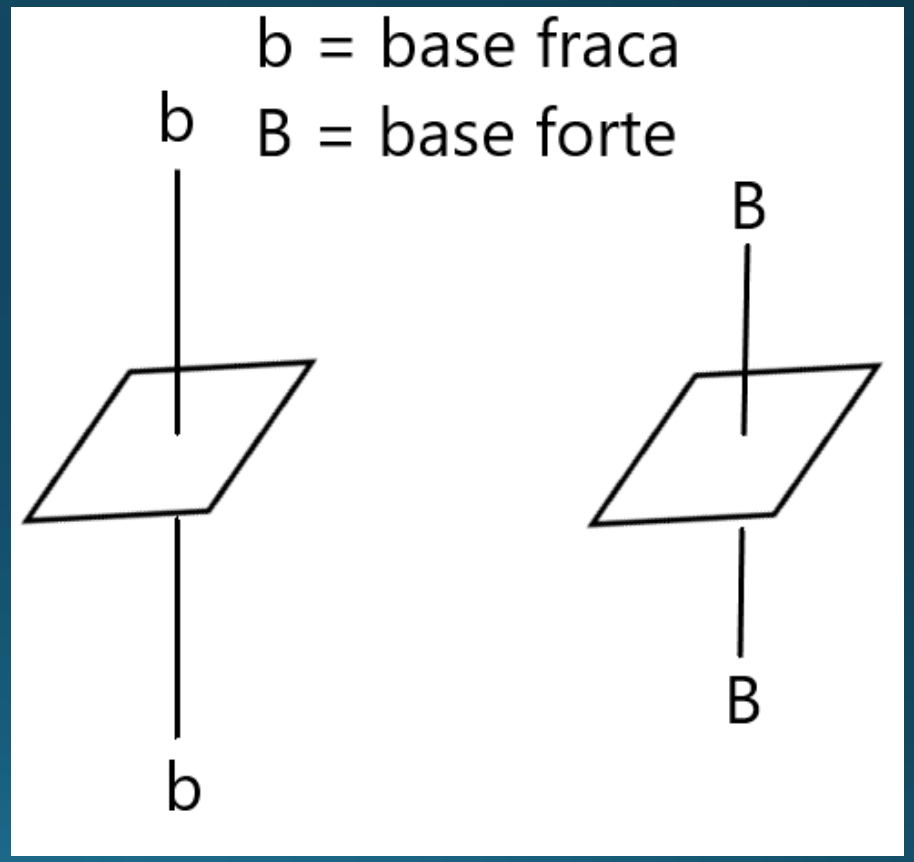


Basicidade:
piridina > 1,4-dioxano > $CHCl_3$

Evidências da distorção Jahn-Teller

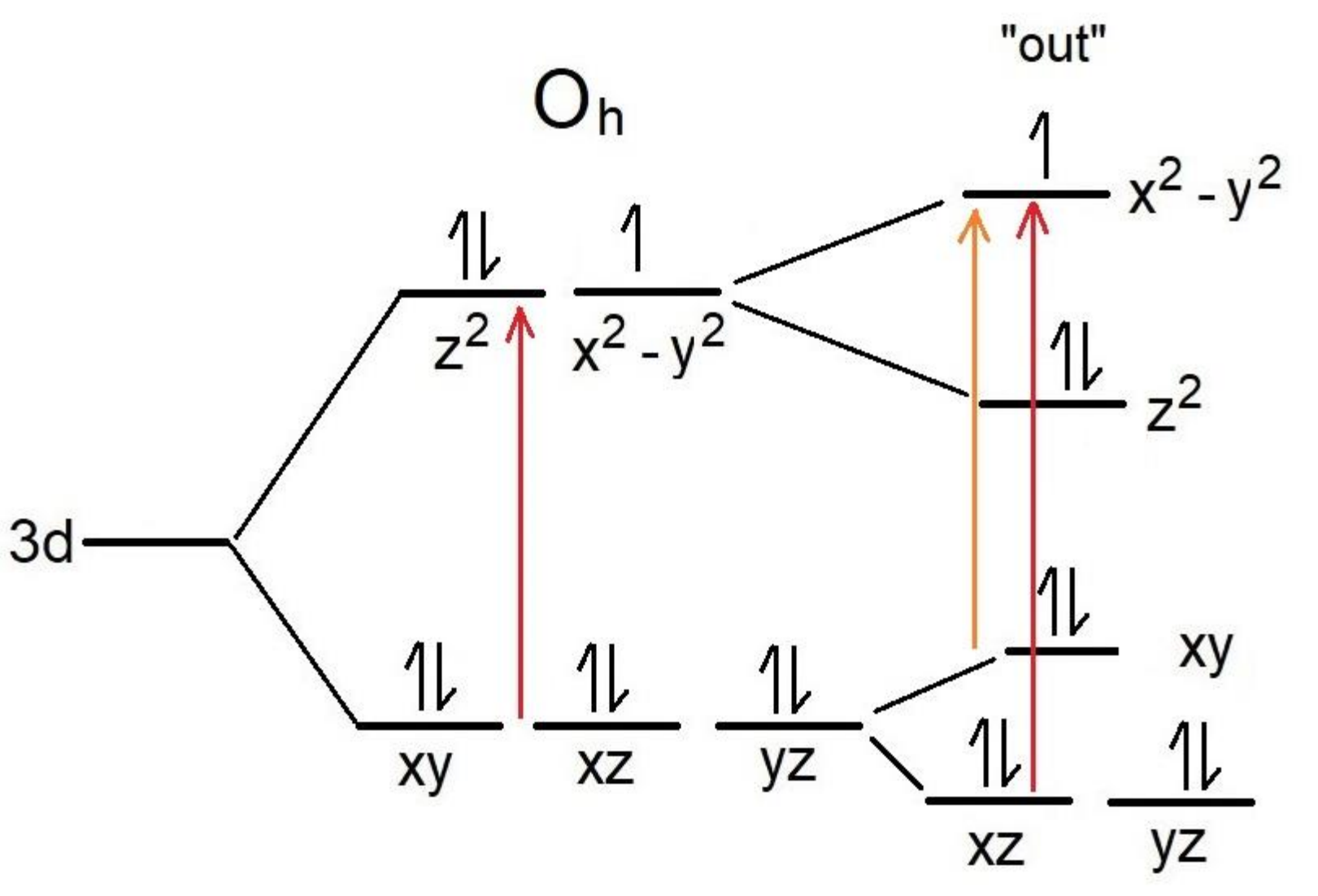
Espectros de $[Cu^{II}(acac)_2]$, d^9, em diferentes solventes





Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de $[Cu^{II}(acac)_2]$, d^9, em diferentes solventes



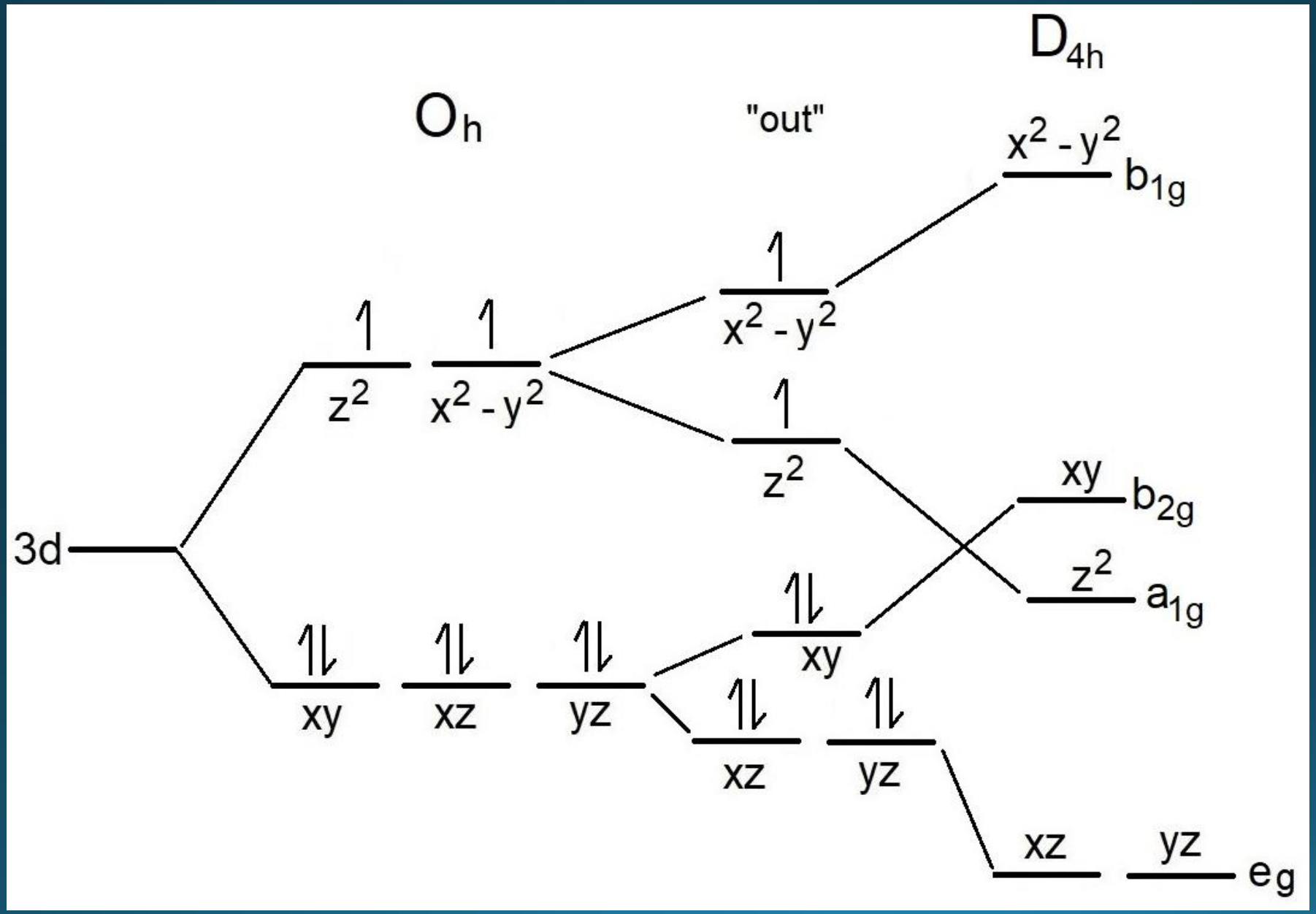
Geometria quadrática plana – D_{4h}

Pode ser entendida como uma continuação da deformação Jahn-Teller tetragonal, onde ocaso os ligantes no eixo z são totalmente retirados.

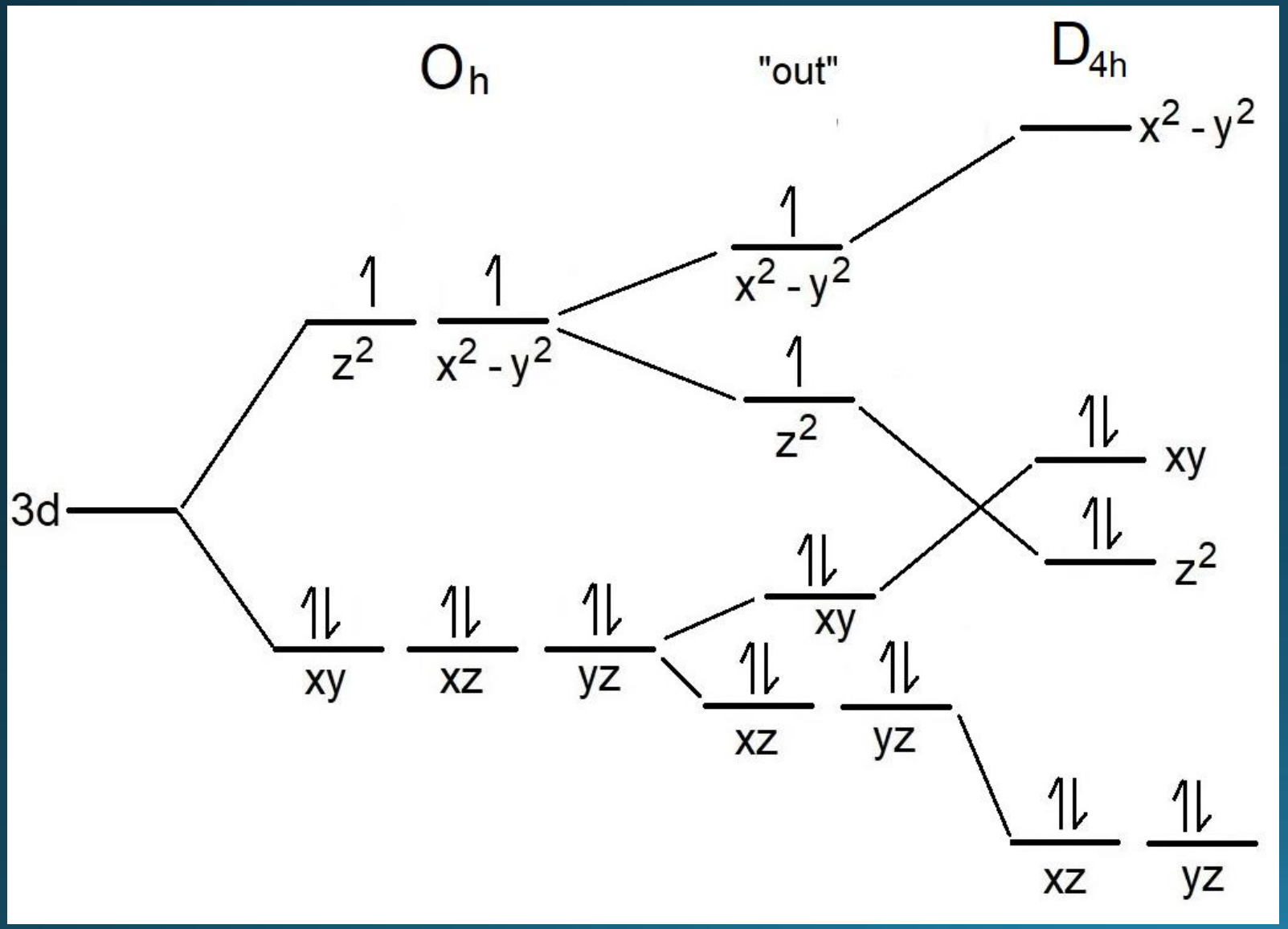
Geometria quadrática plana – D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x,y)	

Geometria quadrática plana – D_{4h}



Geometria quadrática plana



O caso d^8, campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital $d(x^2-y^2)$, de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

Geometria quadrática plana

O caso d^8, campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital $d(x^2-y^2)$, de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

Exemplos (todos d^8, campo forte):

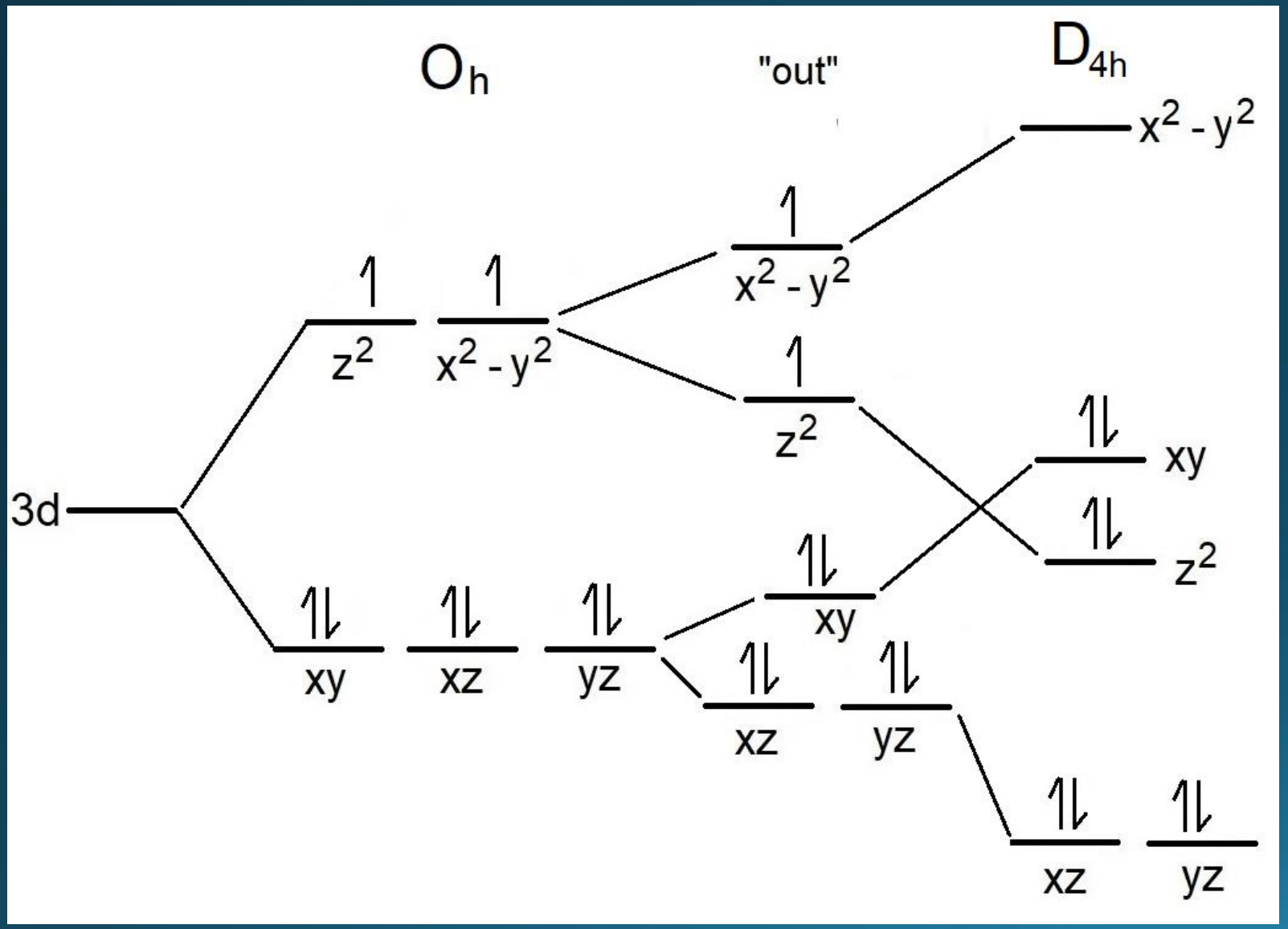
$[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$

$[Pd^{II}Cl_4]^{2-}$

$[Pt^{II}(NH_3)_4]^{2+}$ $[Pt^{II}Cl_4]^{2-}$

$[Au^{III}Cl_4]^{-}$

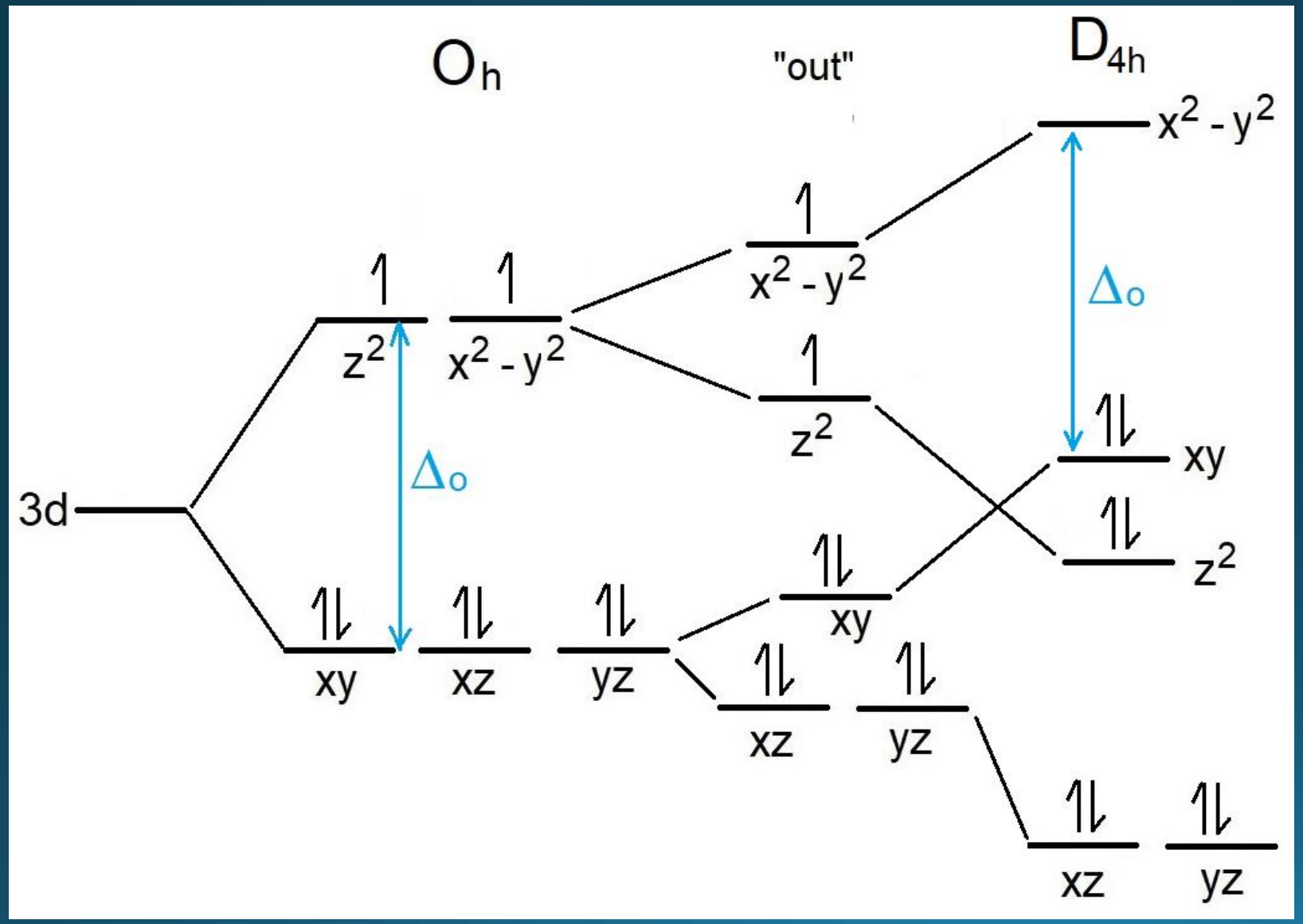
Geometria quadrática plana



Este diagrama explica porque os complexos de Au^{2+} (d^9) são instáveis, formando complexos de Au^{3+} (d^8).

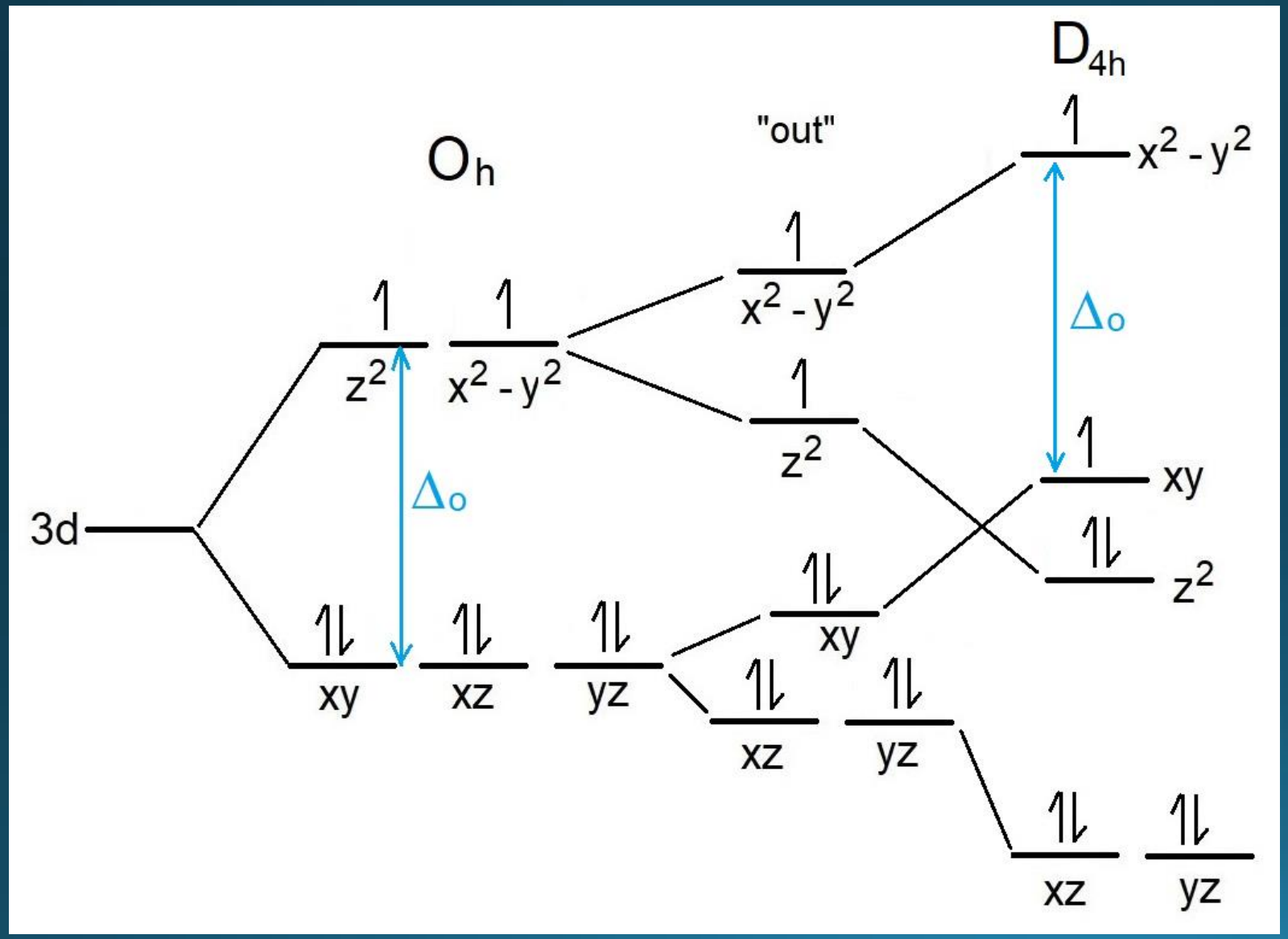
Explica também porque o Cu^{2+} (d^9) não forma complexos quadráticos planos, e sim tetraédricos.

Geometria quadrática plana



d^8 campo forte caso mais favorável para esta geometria

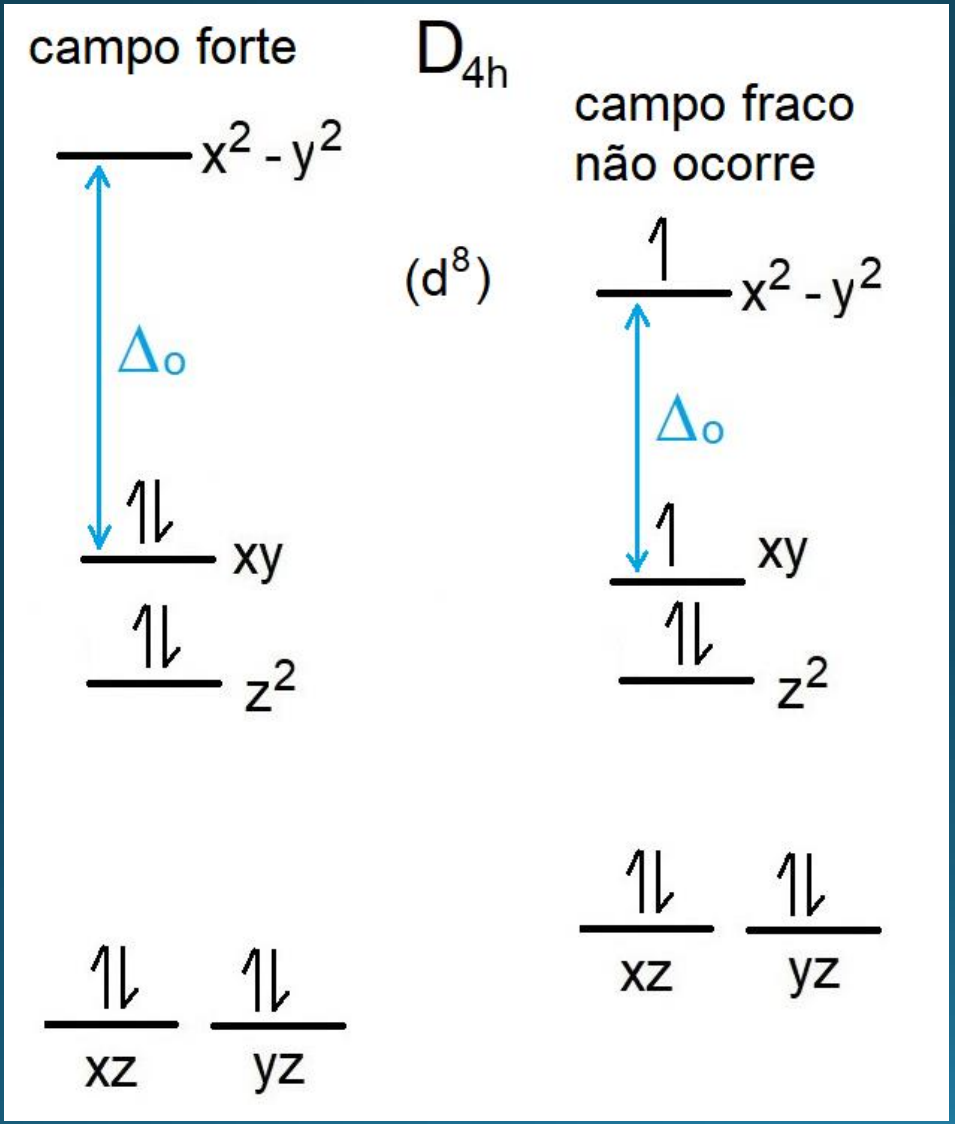
Geometria quadrática plana



d^8 campo fraco

Este caso não ocorre porque o elétron no orbital $d(x^2 – y^2)$ torna esse arranjo energeticamente desfavorável.

Geometria quadrática plana



d^8 campo fraco não ocorre porque o elétron no orbital $d(x^2 - y^2)$ torna esse arranjo energeticamente desfavorável.